

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT: IK-HYEON KWON, ET AL.)
)
FOR: HIGH TENACITY POLYETHYLENE-2,)
)
6-NAPHTHALATE FIBERS HAVING)
)
EXCELLENT PROCESSABILITY)

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Commissioner:

Enclosed herewith is a certified copy of Korean Patent Application No. 2003-0043257 filed on June 30, 2003. The enclosed Application is directed to the invention disclosed and claimed in the above-identified application.

Applicants hereby claim the benefit of the filing date of June 30, 2003, of the Korean Patent Application No. 2003-0043257, under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By: 

Jae Y. Park

Reg. No. (SEE ATTACHED)

Cantor Colburn LLP

55 Griffin Road South

Bloomfield, CT 06002

Telephone: (860) 286-2929

Fax: (860) 286-0115

PTO Customer No. 23413

Date: January 23, 2004



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

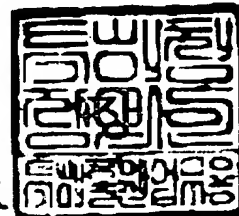
This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출 원 번 호 : 10-2003-0043257
Application Number
출 원 년 월 일 : 2003년 06월 30일
Date of Application JUN 30, 2003
출 원 인 : 주식회사 효성
Applicant(s) HYOSUNG Corporation

2004년 01월 06일

특 허 청

COMMISSIONER



온라인발급문서(발급문일자:2004.01.06 발급번호:5-5-2004-000164412)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0008
【제출일자】	2003.06.30
【발명의 명칭】	방사성이 우수한 고강력 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 섬유 및 이의 제조방법
【발명의 영문명칭】	High tenacity polyethylene-2,6-naphthalate fibers having excellent processability, and process for preparing the same
【출원인】	
【명칭】	주식회사 효성
【출원인코드】	1-1998-700079-2
【대리인】	
【성명】	김홍균
【대리인코드】	9-2003-000136-1
【포괄위임등록번호】	2003-028540-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	권익현
【성명의 영문표기】	KWON, Ik-Hyeon
【주민등록번호】	500610-1923625
【우편번호】	150-043
【주소】	서울특별시 영등포구 당산동3가 376 강변 래미안아파트 306동 502
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김우성
【성명의 영문표기】	KIM, Woo-Sung
【주민등록번호】	700727-1042620
【우편번호】	682-816
【주소】	울산광역시 동구 전하2동 625-3 대성고늘맨션 202호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 방윤희
【성명의 영문표기】 BANG, Yun-Hyuk
【주민등록번호】 640907-1093711
【우편번호】 440-320
【주소】 경기도 수원시 장안구 율전동 상호진덕아파트 203동 802호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김영조
【성명의 영문표기】 KIM, Young-Jo
【주민등록번호】 690919-1540311
【우편번호】 415-060
【주소】 경기도 김포시 장기동 월드아파트 117동 203호
【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
김홍균 (인)

【수수료】

【기본출원료】	19 면	29,000 원
【가산출원료】	0 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	9 항	397,000 원
【합계】		426,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 실리카 화합물을 포함하는 고강력 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유에 관한 것으로, (A) 에틸렌-2,6-나프탈레이트 단위를 85 몰% 이상 함유하고 실리카 화합물 포함하며 고유점도가 0.70 내지 1.20 범위인 고상중합 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 칩을 용융방사하여 용융방출사를 생성하는 단계; (B) 이 용융방출사를 지연냉각 및 냉각구역을 통과시켜 고화시키는 단계; (C) 미연신사의 복굴절율이 0.001 내지 0.1가 되도록 하는 방사속도로 사를 권취하는 단계; 및 (D) 권취된 사를 총연신비 1.5 이상으로 하고 연신의 온도를 50 내지 250℃로 하여 다단연신시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유는 고강력 및 개선된 물성을 가지며, 이로부터 형성된 처리 코드는 우수한 치수안정성 및 강도를 가져 고무제품의 보강재로서 유용하게 사용된다.

【색인어】

폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트, 실리카 화합물, 고강도, 방사성, 연신성, 저온

【명세서】

【발명의 명칭】

방사성이 우수한 고강력 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 섬유 및 이의 제조방법(High tenacity polyethylene-2,6-naphthalate fibers having excellent processability, and process for preparing the same}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 실리카 화합물을 포함하는 폴리에틸렌 나프탈레이트 중합체로 제조된 방사성 및 연신성이 우수한 고강력 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유에 관한 것으로, 본 발명의 사는 우수한 치수안정성(dimensional stability) 및 강도(tenacity)를 갖는 처리 코드(treated cord)를 제공한다.
- <2> 고강도, 고내열성, 우수한 형태안정성 등의 폴리에틸렌 나프탈레이트 물성은 타이어, 벨트, 호스 등의 산업용사 및 고무보강재용사로 적합하며, 특히, 타이어 코드용으로 최적의 물성을 발현할 수 있다. 기존의 타이어 코드 소재로는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 나일론, 레이온, 아라미드계 섬유 등이 주로 쓰였으나, 레이온과 아라미드 섬유는 환경문제를 야기시키고 높은 제조비용이 소요되는 단점이 있고, 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 나일론은 고온에서의 강도와 형태안정성에서 상대적인 열세이다. 이에 비해 폴리에틸렌 나프탈레이트는 타이어 보강재용 소재로서 가장 많은 수요를 차지하고 있는 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 생산설비와 유사한 설비

를 사용할 수 있다는 장점과 함께 고강도와 내열성, 고탄성율과 낮은 열수축 등의 우수한 형태 안정성을 지니고 있어서 고부가가치의 고성능 타이어의 섬유보강소재로서 매우 유망하다.

<3> 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트는 큰(bulky) 구조의 나프탈레이트 단위를 가짐으로써 폴리에틸렌 테레프탈레이트에 비해 유리전이온도, 결정화온도, 용융온도 및 용융점도가 높기 때문에, 방사시 방사성의 향상을 위해, 즉 방사시 용융물의 용융점도를 낮추기 위해 통상적인 방사온도(310 내지 320℃)보다 상대적으로 높은 온도에서 방사되어 왔다.

<4> 그러나, 높은 온도로의 방사는 용융물의 열분해를 초래하여 연신작업성을 떨어뜨리고 상당한 수준의 고유점도의 저하를 가져오기 때문에, 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 중합체를 사용하여 고강력 원사(原絲)를 제조하는 것이 어려웠다(일본 공개특허 소47-35318호, 소48-64222호 및 소50-16739호 참조).

<5> 이에, 일본 특허 제 2945130 호는 방사온도를 높이는 대신 방사속도 및 방사 드래프트비(draft ratio)를 조절하고 연신시 단계별 연신온도를 조절함으로써 고강도 및 고탄성율의 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 섬유를 제조하는 방법을 개시하고 있으며, 일본공개특허 소62-143938호는 열안정제를 투입함으로써 폴리에틸렌 나프탈레이트의 열분해를 방지시켜 카르복실기 말단기 농도를 감소시켜 방사시 폴리에틸렌 나프탈레이트의 원사 강도가 높은 중합물을 합성하는 방법을 기술하였으나, 상기의 방법들은 용융온도와 용융점도가 높아서 폴리에틸렌 테레프탈레이트보다 10℃ 이상 고온에서 방사해야하는 폴리에틸렌 나프탈레이트의 열분해를 막는 데는 한계가 있으며, 열분해에 따른 구금의 오염 및 섬유내의 열분해물 함유로 방사작업성, 내열성 등에 좋지 않은 영향을 준다.

<6> 또한, 폴리에틸렌 나프탈레이트는 폴리에틸렌 테레프탈레이트에 비하여 방사구금하에서의 신장 시 점도가 높으며 유리전이온도가 30 내지 50℃ 가량 높아서 방사 및 연신 공정중 가공성이 열세이나 기존의 기술로는 이러한 문제점을 완전히 해결하지 못하고 있다.

<7> 이에 본 발명자들이 연구한 결과, 폴리에틸렌 나프탈레이트 용융중합 단계에서 폴리에스터 필름용 첨가제로 주로 사용되며 일부 폴리에스터 고속방사, 플러프(pluff) 감소, 염색성 개선 등에 사용이 보고된 실리카를 첨가하여, 용융방사시 저온에서도 방사성이 우수하고 또한 이러한 우수한 방사성을 바탕으로 방사드래프트비 및 연신온도를 적정화함으로써 물성을 개선할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<8> 본 발명은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 폴리에틸렌 나프탈레이트 용융중합 단계에서 실리카를 첨가하여, 용융방사시 저온에서도 방사성이 우수하고 또한 이러한 우수한 방사성을 바탕으로 방사 드래프트비 및 연신온도를 적정화함으로써 우수한 치수안정성 및 강도를 가진 타이어 코드의 제조에 유용한 고강력 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유를 제공함에 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<9> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은, (A) 에틸렌-2,6-나프탈레이트 단위를 85 몰% 이상 함유하고 실리카 화합물 포함하며 고유점도가 0.70 내지 1.20 범위인 고상중합 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 칩을 용융방사하여 용융방출사를 생성하는 단계; (B) 이 용융방출사를 지연냉각 및 냉각구역을 통과시켜 고화시키는 단계; (C) 미연신사의 복굴절율이 0.001 내지 0.1가 되도록

하는 방사속도로 사를 권취하는 단계; 및 (D) 권취된 사를 총연신비 1.5 이상으로 하고 연신의 온도를 50 내지 250℃로 하여 다단연신시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되어, (1) 0.60 내지 1.10의 고유점도, (2) 8.0 내지 11 g/d의 강도, (3) 6.5 내지 15%의 신도, (4) 0.35 이상의 복굴절을, (5) 1.355 내지 1.368의 밀도, (6) 267 내지 280℃의 용점, 및 (7) 1 내지 5%의 수축율의 물성을 갖는 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유를 특징으로 한다.

<10> 또한, 상기 실리카 화합물이 흙드 실리카인(Fumed Silica) 인 것이 바람직하다.

<11> 또한, 상기 실리카 화합물의 함량이 50 내지 1000 ppm인 것이 바람직하다.

<12> 또한, 상기 실리카 화합물의 함량이 150 내지 500 ppm인 것이 더욱 바람직하다.

<13> 또한, 상기 실리카 평균 입자크기가 5 내지 50 nm인 것이 바람직하다.

<14> 또한, 실리카 첨가로 인하여 WAXS에 의한 결정배향도가 실리카 미첨가시 보다 감소되는 것이 바람직하다.

<15> 또한, 단계 (B)에서 냉각구역 직전에 이웃하여 분위기온도가 300 내지 400℃이며 길이가 300 내지 500mm인 가열구역이 설치되는 것이 바람직하다.

<16> 상기 방법으로 제조된 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유 2가닥을 상하연하고 레소르시놀-포르말린-라텍스(RFL)로 처리하여, (a) 5.5% 이하의 E_{2.25}(2.25g/d에서의 신장율)+FS(자유수축율), 및 (b) 6.0g/d 이상의 강도의 물성을 갖는 처리 코드인 것을 특징으로 한다.

<17> 또한, 상기 처리 코드가 보강재로서 혼입된 고무제품인 것이 바람직하다.

<18> 이하 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.

- <19> 본 발명에 사용되는 폴리에틸렌 나프탈레이트 칩은 최소한 85 몰%의 에틸렌-2,6-나프탈레이트 단위를 함유하며, 바람직하게는 에틸렌-2,6-나프탈레이트 단위만으로 구성된다.
- <20> 선택적으로, 상기 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트는 에틸렌글리콜 및 2,6-나프탈렌 디카르복시산 혹은 이들의 유도체 이외의 하나 또는 그 이상의 에스테르-형성 성분으로부터 유도된 소량의 유닛을 공중합체 유닛으로서 편입할 수 있다. 폴리에틸렌 나프탈레이트 유닛과 공중합가능한 다른 에스테르 형성 성분의 예로는 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올등과 같은 글리콜과, 테레프탈산, 이소프탈산, 헥사하이드로테레프탈산, 스틸벤 디카르복시산, 디벤조산, 아디프산, 세바스산, 아젤라산과 같은 디카르복시산을 포함한다.
- <21> 본 발명에 따른 폴리에틸렌 나프탈레이트 칩은, 바람직하게는 나프탈렌-2,6-디메틸카르복실레이트(NDC)의 고형물 또는 용융물과 에틸렌글리콜 원료를 1.8 내지 2.2의 비율로 190℃에서 혼합 또는 혼합 후 가열 용해하고, 나프탈렌-2,6-디카르복실레이트의 몰수에 대한 0.01몰% 내지 0.1 몰의 Zn, Mn, Mg, Pb, Ca 등의 에스테르 교환 촉매의 존재하에서, 나프탈렌 디카르복실레이트와 에틸렌글리콜을 상압, 180 내지 230℃ 온도에서 반응시켜 비스히드록시 에틸나프탈레이트 혹은 그의 중합도 10 이하의 올리고머를 생성하는 에스테르 교환반응을 실시하고, 이차로 나프탈렌-2,6-디카르복실레이트의 몰수에 대한 0.02몰 내지 0.1몰%의 Sb, Ti, Ge, Zn 등의 중합촉매와 0.02몰 내지 0.2몰%의 인산 또는 아인산계 열안정제를 첨가하여, 250 내지 300℃에서 500 내지 50 Torr 조건의 저진공 반응, 10 내지 0.1 Torr 조건의 고진공 반응을 차례로 실시하는 고분자물을 생성하는 중축합 반응을 거쳐 제조하며, 이때 에스테르교환 반응 혹은 그 생성물의 중축합단계에서 평균 입자직경 1 내지 1000 nm의 실리카를 50 내지 1000 ppm를 첨가함을 특징으로 한다.

- <22> 이 혼합물을 에스테르 교환반응(190 내지 240℃에서 약 2 내지 4시간 동안) 및 진공중 축중합 반응(280 내지 290℃에서 약 2 내지 3시간 동안)시켜 고유점도 0.40 내지 0.70 수준의 로우 칩(raw chip)을 만든 후, 240 내지 260℃의 온도 및 진공하에서 0.70 내지 1.20의 고유점도 및 30 ppm 이하의 수분율을 갖도록 고상중합된다.
- <23> 상기 에스테르 교환반응이나 중축합 반응시 50 내지 1000 ppm의 실리카 화합물을 첨가하는데, 이 양이 50 ppm보다 적으면 실리카 화합물의 양이 너무 적어 방사성 개선 효과가 미미하고, 1000 ppm보다 많으면 필요 이상의 실리카 화합물이 이물질로 작용하여 오히려 방사시 문제가 된다. 섬유 중에 포함된 실리카 화합물은 용융 방사시 방사구금하의 신장점도를 감소시키는 작용과 연신사의 응력 집중 및 윤활작용을 일으켜 미연신사의 사절이 일어나지 않는 최대 연신비가 증가하고 방사시 사절의 수가 감소되어 방사 작업성이 우수해지는 효과를 나타낸다.
- <24> 본 발명에서는 실리카 평균 입자크기가 1 내지 1000 nm인 것이 바람직하다. 이는 실리카 입자크기를 1 nm 미만으로 제조시 비용이 증가하여 경제성이 떨어지고, 1000 nm 초과하면 방사성이 떨어진다.
- <25> 본 발명의 방사단계에 해당하는 (A) 단계에서, 폴리에틸렌 나프탈레이트 칩을 팩 및 노즐을 통해 300 내지 318℃의 온도에서 저온 용융방사함으로써 열분해 및 가수분해에 의한 중합체의 점도의 저하를 방지할 수 있다.
- <26> 본 발명에서는 바람직하게 방사되는 중합체를 고르게 혼합시키고, 또한 중합체의 부위별 용융점도의 균일성을 높여 주기위하여 팩 상부 부분에 스테틱 믹서등을 설치 할 수 있다.
- <27> 본 발명의 고화 냉각 단계에 해당하는 (B)단계 에서, 상기 단계 (A)에서 생성된 용융방출사를 냉각구역을 통과시켜 고화시키는데, 필요에 따라, 노즐 직하에서 냉각구역 시작점까지의 거리,

즉 후드 길이에 가열장치를 설치할 수 있다. 이 구역을 지연 냉각구역 또는 가열구역이라 칭하는데, 300 내지 500 mm의 길이 및 300 내지 400℃의 온도를 가질 수 있다. 냉각구역에서는 냉각공기를 불어주는 방법에 따라 오픈 냉각(open quenching)법, 원형 밀폐 냉각(circular closed quenching)법 및 방사형 아웃플로우 냉각(radial outflow quenching)법 등을 적용할 수 있으나, 이것으로 제한되지는 않는다. 이어, 냉각구역을 통과하면서 고화된 방출사를 유제 부여장치에 의해 0.5 내지 1.0%로 오일링할 수 있다.

<28> 본 발명의 미연신사 인취단계에 해당하는 (C) 단계에서는, 공급 롤러에서 미연신사의 복굴절율이 0.001 내지 0.1가 되도록 하는 방사속도로 사를 권취하며, 바람직한 방사속도는 200 내지 4000 m/분이다. 미연신사의 복굴절율이 0.001보다 작으면 방사시 방사장력이 걸리지 않아 사도가 불안정하게 되어 균일한 미연신사를 얻기가 어렵고, 0.1를 초과하면 연신성이 떨어져 후연신이 어려워 고강력사를 제조하기가 어렵다.

<29> 본 발명의 연신단계에 해당하는 (D) 단계에서는, 공급 롤러(6)를 통과한 사를, 일단 미연신사를 인취한 후 별도의 연신공정을 이용하여, 또는 바람직하게는 스펀드로우(spin draw) 공법으로 일련의 연신 롤러들을 통과시키면서 다단연신시킴으로써 최종 연신사를 수득하는데, 이때 제2단계 연신의 온도를 100 내지 210℃로 조절한다. 보다 구체적으로는, 먼저 1 내지 10%의 프리드로우(free draw)를 준 다음, 80 내지 200℃에서 1.2 내지 7배로 제1단계 연신을 행하고, 130 내지 200℃에서 1.2 내지 2.0배로 제2단계 연신을 행할 수 있으며, 제1단계 연신시 고배율 연신의 균일성을 높이기 위하여 스팀제트 공법을 적용할 수 있다. 이어, 통상적인 방법에 따라, 연신이 완료된 사를 200 내지 260℃의 온도로 열고정(heat setting)하고 2 내지 4%로 이완(relax)시킬 수 있다.

- <30> 본 발명의 방법에 따라 제조된 연신 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유는 0.60 내지 1.10의 고유점도, 8.0 내지 11 g/d의 강도, 6.0 내지 15%의 신도, 0.35 이상의 복굴절을, 1.355 내지 1.368의 밀도, 265 내지 285℃의 용점, 및 1 내지 5%의 수축률을 갖는다.
- <31> 또한, 본 발명에 따르면, 제조된 연신사는 통상적인 처리방법에 의해 처리 코드로 전환될 수 있다. 예를 들면, 1500데니어의 연신사 2가닥을 390turns/m(일반적인 폴리에스테르 처리 코드 기준 꼬임 수)로 상하연(plying and cabling)하여 코드 사를 제조하고, 이 코드 사를 1차로 딥 핑 탱크(dipping tank)에서 접착액(예: 이소시아네이트+에폭시 수지, 또는 PCP(파라클로로페놀) 수지+RFL(레소르시놀-포르말린-라텍스))에 침적한 다음 건조 지역(drying zone)에서 110~180℃로 1.0~4.0% 연신하에 150~200초간 건조하고 고온 연신 지역(hot stretching zone)에서 225~255℃로 2.0~6.0% 연신하에 45~80초간 열고정한 후, 2차로 다시 접착액(예: RFL)에 침적한 다음 130~170℃로 90~120초간 건조하고 225~255℃로 -4.0~2.0% 연신하에 45~80초간 열고정함으로써, 4.5% 이하의 E2.25(2.25g/d에서의 신장율)+FS(자유수축율) 및 6.8g/d 이상의 강도를 갖는 처리 코드를 제조할 수 있다.
- <32> 상기에 설명한 바와 같이 본 발명은 폴리에틸렌 나프탈레이트 용융중합 단계에서 실리카를 첨가하여, 용융방사시 저온에서도 방사성이 우수하고 또한 이러한 우수한 방사성을 바탕으로 방사 드래프트비 및 연신온도를 적정화함으로써 물성을 개선할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다. 특히 본 발명의 고강력 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유로부터 형성된 처리 코드는 치수안정성 및 강도가 우수하여 타이어 및 벨트 등의 고무제품의 보강재로서 또는 기타 산업적 용도로서 유용하게 사용될 수 있다.

<33> 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 좀더 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않으며, 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 사의 각종 물성 평가는 다음과 같은 방법으로 실시하였다.

<34> (1) 고유점도(I.V.)

<35> 페놀과 1,1,2,3-테트라클로로에탄올을 6:4의 무게비로 혼합한 시약(90℃)에 시료 0.1g을 농도가 0.4g/100ml 되도록 90분간 용해시킨 후 우베로데(Ubbelohde) 점도계에 옮겨담아 30℃ 항온조에서 10분간 유지시키고, 점도계와 흡인장치(aspirator)를 이용하여 용액의 낙하 초수를 구했다. 용매의 낙하 초수도 동일한 방법으로 구한 다음, 하기 수학적식 1 및 2에 의해 R.V.값 및 I.V.값을 계산하였다.

<36> $R.V. = \text{시료의 낙하 초수} / \text{용매의 낙하 초수}$ -----(1)

<37> $I.V. = 1/4 \times (R.V. - 1)/C + 3/4 \times (\ln R.V./C)$ -----(2)

<38> 상기 식에서, C는 용액 중의 시료의 농도(g/100ml)를 나타낸다.

<39> (2) 강신도

<40> 인스트론(Instron) 5565(인스트론사제, 미국)를 이용하여, ASTM D 885의 규정에 따라 표준 상태(20℃, 65% 상대습도)하에서 250mm의 시료 길이, 300mm/분의 인장속도 및 80turns/m의 조건으로 강신도를 측정하였다.

<41> (3) 밀도

<42> 23℃의 온도에서 크실렌/사염화탄소 밀도구배관을 이용하여 시료의 밀도(℃)를 구하였다.

이때, 밀도구배관은 1.34~1.41 g/cm² 범위의 밀도를 가지며 ASTM D 1505의 규정에 따라 제조된 것을 사용하였다.

<43> (4) 수축율

<44> 시료를 20℃, 65% 상대습도의 표준 상태하에서 24시간 이상 방치한 후 0.1g/d에 상당하는 중량을 달아 길이(L₀)를 측정하고, 무장력 상태하에서 드라이 오븐을 이용하여 150℃이하에서 30분간 처리한 다음 꺼내어 4시간 이상 방치한 후 하중을 달아 길이(L)를 측정하여 하기 수학적식에 의해 수축율을 계산하였다.

$$\Delta S(\%) = (L_0 - L)/L_0 \times 100 \quad \text{-----}(3)$$

<46> (5) 중간신도

<47> 강신도 S-S 커브 상에서 원사는 하중 4.5g/d에서의 신도를, 처리 코드는 하중 2.25g/d에서의 신도를 측정하여 중간신도로 하였다.

<48> (6) 치수안정성

<49> 처리 코드의 치수안정성(%)은 타이어 측벽 결각화(Side Wall Indentation, SWI) 및 핸들링에 관계되는 물성으로서 주어진 수축율에서의 높은 모듈러스로 정의되고, E_{2.25}(2.25g/d에서의 신

장율)+FS(자유수축율)는 서로 다른 열처리과정을 거친 처리 코드에 대한 치수안정성의 척도로
서 유용하며 낮을수록 더 우수한 치수안정성을 나타낸다.

<50> (7) 복굴절을

<51> 베레크 보상기(Berek compensator)가 구비된 편광현미경을 사용하여 복굴절을 측정하였다.

<52> (8) 융점

<53> 가루 상태로 잘게 자른 2mg의 시료를 팬(pan)에 담아 밀봉한 후, 퍼킨엘머 DSC를 사용하여 질
소하에서 상온에서 290℃까지 분당 20℃씩 승온하면서 용융흡열 피크가 최대가 되는 온도를 융
점으로 하였다.

<54> (9) 1일당 사절수

<55> 사절수는 다음 수학적 식 4에 따라 계산한 값이다.

<56> 사절수 (일·pos) -----(4)

<57> [실시예 1]

<58> 에스테르교환 반응시 나프탈렌 2, 6-디카르복실레이트의 몰수에 대하여 0.2몰%의 에스테르 교
환반응 촉매 Mn을 사용하였고, 반응온도는 190 내지 240℃에서 실시하였으며, 중축합시 나프탈
렌 2, 6-디카르복실레이트의 몰수에 대하여, 0.03 몰%의 Sb를 중합촉매로, 0.02몰의 P를 인산
계 혹은 아인산계의 열안정제를 사용하였고, 반응온도는 240 내지 290에서 실시하였으며, 용융

중합의 과정 중 평균 입자크기 10 nm의 실리카(Fumed Silica)를 섬유 내에 300 ppm 함유 되도록 첨가하였다.

<59> 상기 제조된 중합물을 고상중합하여 고유점도(I.V.) 1.0, 수분율 20 ppm의 고상중합 폴리에틸렌 나프탈레이트 칩을 제조하였다. 제조된 칩을 압출기를 사용하여 316℃의 온도에서 440g/분의 토출량으로 용융방사하였다. 이때, 5개의 유니트를 갖는 스테틱 믹서를 팩의 중합체 도관 내에 설치하여 용융방사되는 중합체를 고르게 혼합시켰다. 이어, 방출사를 노즐 직하 길이 40cm의 가열구역(분위기온도 370℃) 및 길이 530mm의 냉각구역(20℃, 0.5m/초의 풍속을 갖는 냉각공기 취입)을 통과시켜 고화시킨 다음 방사 유제로 오일링하였다. 이 미연신사를 380m/분의 방사속도로 권취하고, 5% 프리드로를 준 다음 2단 연신시켰다. 제1단계 연신은 150℃에서 5.15배로, 제2단계 연신은 170℃에서 1.2배로 수행하고, 230℃에서 열고정하고 3% 이완시킨 다음 권취하여 1500데니어의 최종 연신사(원사)를 제조하였다.

<60> 이와 같이 제조된 연신사 및 처리 코드의 물성을 평가하여 하기 표 1에 나타내었다.

<61> [실시에 2, 3 및 비교예 1 내지 5]

<62> 실리카 입자크기, 실리카 함량비, 연신비를 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 변화시키면서 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 수행하여 연신사를 제조하였다.

<63> 이와 같이 제조된 연신사의 물성을 평가하여 하기 표 1에 나타내었다.

<64> [표 1]

<65>		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
점도 및 조성	최극한점도	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	SiO ₂ 입자크기 (nm)	10	10	50			10	10	
	SiO ₂ 함량 (ppm)	300	700	300			20	1200	
	TiO ₂ 함량 (ppm)								300
방사조건 및 물성	최대연신비	6.5	6.6	6.5	6.2	6.2	6.2	6.4	6.1
	총 연신비	6.0	6.0	6.0	5.8	6.0	6.0	6.0	5.7
	강도(g/d)	10.0	9.9	9.8	9.8			9.7	9.8
	신도(%)	10.2	10.3	10.3	9.8			9.4	8.9
	사절수(회/일 .Pos)	1 미만	1 미만	1 미만	2.5	작업불가	작업불가	5 이상	3.5
	미연신사 폭 굴절율	0.006	0.005	0.006	0.007			0.005	0.007
	연신사 용점(℃)	273	272	272	274			274	274
	연신사 밀도	1.363	1.364	1.362	1.357			1.360	1.360

<66> 표 1에서 나타난 바와 같이 실리카를 넣지 않은 비교예 1, 2와 적정함량 이상 또는 이하의 실리카를 첨가한 비교예 3, 4의 경우에는 실시예와 같은 우수한 물성이 발현되는 조건에서 안정적인 작업성을 얻지 못했으며, 또한 폴리에스테르 섬유의 방사시 일반적으로 사용되는 티타늄 디옥사이드를 첨가한 경우에도 효과가 미미하였다. 상기 표 1에서 최대연신비는 사를 연신할 때 사가 절단될 때 까지의 연신비를 의미한다.

【발명의 효과】

<67> 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명은 용융중합 단계에서 실리카를 첨가하여 용융방사시 우수한 방사작업성을 갖고 있을 뿐만 아니라, 이로 인하여 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유는 고강력을 비롯한 개선된 물성을 가지며, 또한 이 사로부터 형성된 처리 코드는 치수안정성 및 강도가 우수하여 타이어 및 벨트 등의 고무제품의 보강재로서 또는 기타 산업적 용도로서 유용하

출력 일자: 2004/1/6

게 사용될 수 있다. 본 발명의 방법에 따라 제조되는 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 섬유는 고 인장강도, 인장변형에 대한 저항성 및 고내열성이 요구되는 각종 용도에 적합하면서도 특히 방사시 뛰어난 작업성 또는 제사성으로 인하여 장시간 방사를 하여도 극히 적은수의 사절을 기록한다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- (A) 에틸렌-2,6-나프탈레이트 단위를 85 몰% 이상 함유하고 실리카 화합물 포함하며 고유점도가 0.70 내지 1.20 범위인 고상중합 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 칩을 용융방사하여 용융방출사를 생성하는 단계;
- (B) 이 용융방출사를 지연냉각 및 냉각구역을 통과시켜 고화시키는 단계;
- (C) 미연신사의 복굴절율이 0.001 내지 0.1가 되도록 하는 방사속도로 사를 권취하는 단계; 및
- (D) 권취된 사를 총연신비 1.5 이상으로 하고 연신의 온도를 50 내지 250℃로 하여 다단연신시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는, 하기의 물성을 갖는 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유:
- (1) 0.60 내지 1.10의 고유점도, (2) 8.0 내지 11 g/d의 강도, (3) 6.0 내지 15%의 신도, (4) 0.35 이상의 복굴절율, (5) 1.355 내지 1.368의 밀도, (6) 267 내지 280℃의 융점, 및 (7) 1 내지 5%의 수축율.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 실리카 화합물이 흙드 실리카인(Fumed Silica) 인 것을 특징으로 하는 방법에 의해 제조되는 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유.

【청구항 3】

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 실리카 화합물의 함량이 50 내지 1000 ppm인 것을 특징으로 하는 방법에 의해 제조되는 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유.

【청구항 4】

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 실리카 화합물의 함량이 150 내지 500 ppm인 것을 특징으로 하는 방법에 의해 제조되는 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유.

【청구항 5】

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 실리카 평균 입자크기가 1 내지 1000 nm인 것을 특징으로 하는 방법에 의해 제조되는 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유.

【청구항 6】

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

실리카 첨가로 인하여 WAXS에 의한 결정배향도가 실리카 미첨가시 보다 감소된 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유.

【청구항 7】

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

단계 (B)에서 냉각구역 직전에 이웃하여 분위기온도가 300 내지 400℃이며 길이가 300 내지 500mm인 가열구역을 설치하는 것을 특징으로 하는 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유.

【청구항 8】

제 1항 또는 제 2항의 폴리에틸렌 나프탈레이트 섬유 2가닥을 상하연하고

레소르시놀-포르말린-라텍스(RFL)로 처리하여 얻어지는, 하기의 물성을 갖는 처리 코드:

(a) 5.5% 이하의 $E_{2.25}$ (2.25g/d에서의 신장율)+FS(자유수축율), 및 (b) 6.0g/d 이상의 강도.

【청구항 9】

제 8항의 처리 코드가 보강재로서 혼입된 고무제품.

출력 일자: 2004/1/6

【서지사항】

【서류명】	서지사항 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.07.03
【제출인】	
【명칭】	주식회사 효성
【출원인코드】	1-1998-700079-2
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	김홍균
【대리인코드】	9-2003-000136-1
【포괄위임등록번호】	2003-028540-4
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2003-0043257
【출원일자】	2003.06.30
【심사청구일자】	2003.06.30
【발명의 명칭】	방사성이 우수한 고강력 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 섬유 및 이의 제조방법
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-2003-0234968-32
【접수일자】	2003.06.30
【보정할 서류】	특허출원서
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	발명자
【보정방법】	정정
【보정내용】	
【발명자】	
【성명의 국문표기】	권익현
【성명의 영문표기】	KWON, Ik-Hyeon
【주민등록번호】	500610-1923625
【우편번호】	150-043
【주소】	서울특별시 영등포구 당산동3가 376 강변 래미안아파트 306 동 502
【국적】	KR

출력 일자: 2004/1/6

【발명자】

【성명의 국문표기】

김우성

【성명의 영문표기】

KIM, Woo-Sung

【주민등록번호】

700727-1042620

【우편번호】

682-816

【주소】

울산광역시 동구 전하2동 625-3 대성고늘맨션 202호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

방윤희

【성명의 영문표기】

BANG, Yun-Hyuk

【주민등록번호】

640907-1093711

【우편번호】

440-320

【주소】

경기도 수원시 장안구 율전동 상호진덕아파트 203동 802호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

김영조

【성명의 영문표기】

KIM, Young-Jo

【주민등록번호】

690919-1540311

【우편번호】

415-060

【주소】

경기도 김포시 장기동 월드아파트 117동 203호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

박찬민

【성명의 영문표기】

PARK, Chan-Min

【주민등록번호】

650707-1119911

【우편번호】

680-012

【주소】

울산광역시 남구 신정2동 효성사택 D동 103호

【국적】

KR

【취지】

특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에 의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인
김흥균 (인)

출력 일자: 2004/1/6

【수수료】

【보정료】 0 원

【기타 수수료】 원

【합계】 0 원